ÉTUDE SUR LA FABRICATION

N° 376

DU

SAVON DE MARSEILLE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE MARS 1886

PAR

Edmond ANDRÉ

Né à Marseille

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1886

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0112

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, chargé du cours..... *Pharmacie chimique.*

B. CAUVY (I. P. ✿), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MA SŒUR, A MON FRÈRE

Témoignage d'amitié sincère.

A MES PARENTS

E. ANDRÉ.

A MES MAITRES

de l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

A MES MAITRES

de l'École de Pharmacie de Marseille

A MES AMIS

E. ANDRÉ.

AVANT-PROPOS.

Une des principales industries de la ville de Marseille est, sans contredit, celle de la Savonnerie.

En présentant à nos Maîtres un travail sur cette question, nous n'avons pas eu la prétention d'en faire une étude approfondie.

La partie chimique surtout réclamerait, pour être traitée complétement, une éducation scientifique beaucoup plus étendue que la nôtre.

Nous nous sommes borné seulement à consigner dans ces quelques pages les renseignements que nous avons pu nous procurer dans les savonneries les plus importantes: nous avons ajouté aussi quelques observations dont nous pouvons garantir toute l'exactitude.

Notre étude a été divisée en quatre parties :

Dans la première, nous dirons quelques mots de l'origine de la savonnerie.

Dans la seconde, nous énoncerons la théorie de la saponification en parlant aussi des corps gras et de la soude employés dans le commerce.

Plus loin, quelques renseignements seront donnés sur la fabrication actuelle et sur les procédés les plus nouveaux.

Enfin, la quatrième partie sera consacrée à l'analyse et aux falsifications principales du savon.

Nous espérons que nos Juges sauront reconnaître toute notre bonne volonté et que leur indulgence nous sera acquise.

Qu'il nous soit permis de remercier ici M. Caillol de Poncy, professeur à l'École de pharmacie de Marseille, et MM. Guitton et Lombard, chimistes distingués de la Ville, pour le concours bienveillant qu'ils nous ont prêté en nous aidant de leurs précieux conseils.

ÉTUDE

SUR LA

FABRICATION DU SAVON DE MARSEILLE

ORIGINE DE LA SAVONNERIE.

Sans remonter aux origines très incertaines du savon, il paraît à peu près démontré que sa découverte date d'une époque antérieure à l'ère chrétienne. Pourtant, M. Wolowski, rapporteur de la Commission française à la dernière exposition internationale de Londres, croit pouvoir affirmer que l'histoire du savon commence seulement à Savone et à Gênes, vers le XV^me^ siècle. Il rapporte même le fait que la femme d'un marin, ayant jeté une lessive de soude dans un récipient contenant de l'huile, aurait, par cet heureux hasard, fait la découverte de cette précieuse combinaison.

D'un autre côté, M. de Villeneuve, écrivain marseillais, il est vrai, soutient que le savon serait d'origine complétement marseillaise.

Quoi qu'il en soit, il est presque certain que le savon a été connu des Romains et des peuples primitifs.

Pline, Galien, Martial et d'autres auteurs romains le citent

dans leurs ouvrages. De plus, on a découvert dans les ruines de Pompéï des ustensiles et des produits qu'on ne peut guère rattacher à une autre industrie qu'à celle de la savonnerie.

Pline est particulièrement précis. Il dit: «*Prodest sapo:* »*Gallorum hoc inventum est rutilandis capillis; fit ex sebo et* »*cinere; optimus fagino et caprino. Duobus modis, spissus ac* »*liquidus: uterque apud Germanos majore estusu quam feminis.* »On se sert aussi du savon. C'est une invention des Gaulois, »pour rendre les cheveux luisants; on le fait de suif et de »cendres ; le meilleur est celui de cendres de hêtre et de suif »de chevreau. Il y en a de deux sortes, du dur et du liquide. »Les Germains l'emploient l'un et l'autre, mais les hommes »plus que les femmes. » Les Celtes et les Gaulois s'en servaient dans les maladies de la peau; les Arabes l'ont prescrit les premiers à l'intérieur.

Jusqu'au XII^me^ siècle, la fabrication du savon fut sans importance, car on n'en usait généralement que comme cosmétique; mais à partir de cette époque, où l'huile d'olive était déjà substituée aux graisses, de grandes usines furent installées à Marseille.

L'usage du linge devenant de plus en plus commun, l'industrie de la savonnerie acquit de jour en jour une plus grande importance. Venise et Savone, qui dans le XV^me^ siècle avaient pris le premier rang sous le rapport commercial, devinrent aussi les principaux centres de production du savon.

Au XVII^me^ siècle, ces deux villes perdent leur suprématie, et Marseille rentre en possession de son ancienne industrie. C'est à cette époque que furent bâties des savonneries qui existent encore de nos jours. Dès 1660, on en comptait sept en pleine activité.

Un siècle plus tard, Marseille fabriquait pour une valeur

de 40,000,000 de francs de savon, et les bénéfices résultant de cette industrie sont évalués, par Chaptal, à 10,000,000 de francs, à repartir entre 46 fabricants. Mais il convient d'ajouter que les prix étaient beaucoup plus élevés que de nos jours.

Pendant les guerres de l'Empire, alors que tout commerce était pour ainsi dire abandonné, soit faute d'argent, soit faute de bras, la fabrication des savons resta debout. C'est de cette époque que date l'emploi des soudes artificielles qui furent fabriquées en premier lieu à Saint-Denis par MM. Gautier et Barrera, en 1807, d'après le procédé découvert par Leblanc et Dizé.

La savonnerie a trouvé dans la soude artificielle un principe nouveau d'affermissement ; elle s'est affranchie du tribut onéreux qu'elle payait à l'Espagne dont les soudes naturelles étaient les plus renommées. De même, vers 1840, des huiles nouvelles telles que celles de sésame, d'arachide et de coton, furent introduites dans le commerce. Mélangées à l'huile d'olive, elles ont donné de très bons résultats. Depuis, cette branche d'industrie n'a fait que se développer, au point de constituer maintenant un des commerces les plus importants du monde entier.

DE LA SAPONIFICATION.

DES CORPS GRAS ET DE LA SOUDE EMPLOYÉS POUR LA FABRICATION DU SAVON DE MARSEILLE.

Les savons chimiquement purs sont de véritables sels résultant de la combinaison d'une base avec des acides gras et renfermant une certaine quantité d'eau de composition.

Les chimistes divisent les savons en deux grandes classes : les savons solubles dans l'eau et les savons insolubles dans l'eau.

Les savons solubles se subdivisent en savons durs, à base de soude, et en savons mous, à base de potasse.

Nous ne nous occuperons que des premiers.

En 1765, M. Duhamel de Monceau disait que le savon n'était que de l'huile d'olive unie par la cuisson au sel de soude, de manière à ce que les deux substances puissent se dissoudre en même temps dans l'eau et former un mélange parfaitement homogène.

Un auteur plus moderne, M. G. Decroos, dit : « Le savon est le résultat de l'action qu'ont les corps gras de s'unir aux alcalis, par voie humide, avec une égale réciprocité ; mais ces opérations ont lieu avec des nuances différentes qui sont occasionnées, soit par la nature des divers corps gras qu'on peut y employer, soit aussi par celle des alcalis, de manière que de ces variations de combinaisons résultent les divers savons qui se consomment.

Plus tard, en 1799, Scheele constata, dans les produits de l'action de l'oxyde de plomb sur les huiles, la présence d'une

substance sucrée qu'il désigna sous le nom de principe doux des huiles ; mais c'est M. Chevreul qui démontra le premier que les matières grasses connues sous le nom de beurres, huiles, graisses, suifs, etc., étaient formées, à part un très petit nombre d'exceptions, par un mélange de principes immédiats qu'il décrivit sous les noms de stéarine, de margarine, de palmitine, d'oléine, de butyrine, de caprine, de caproïne et de phocénine.

Poursuivant ses recherches, M. Chevreul démontra, en outre, que ces principes immédiats, soumis à l'influence des alcalis, se dédoublaient en principe doux des huiles ou *glycérine*, et en acides gras particuliers, tels que l'acide stéarique pour la stéarine, l'acide margarique pour la margarine, l'acide oléique pour l'oléine, et ainsi de suite.

Quelques années après, M. Berthelot vint prouver l'exactitude de cette théorie, en reconstituant les matières grasses neutres, l'oléine par exemple, à l'aide d'une combinaison de glycérine et d'acide oléique.

Ce savant chimiste a reconnu le premier la véritable composition de la glycérine et lui a assigné la formule $C^3H^8O^3$.

Voici comment M. Berthelot arriva à de semblables résultats : il fit agir en vase clos et à la température de 200° une molécule d'acide stéarique sur une molécule de glycérine et obtint un corps gras véritable, semblable à la stéarine et reproduisant par saponification de l'acide stéarique et de la glycérine. Mais, à l'analyse, il trouva une différence réelle. En effet, la stéarine naturelle contient 76,6 p. 100 de carbone ; saponifiée, elle fournit 10 centièmes de glycérine : par contre, la première stéarine artificielle ne renfermait que 70 p. 100 de carbone et donnait par saponification 25 p. 100 de glycérine.

Le premier corps obtenu par M. Berthelot est la mono-

stéarine, composé se formant, comme tous les éthers, avec élimination d'eau :

$$C^{18}H^{35}O.OH + C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = H^2O + C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\OH\\OH\end{cases}$$

Acide stéarique. Glycérine. Monostéarine.

En combinant cette monostéarine avec une nouvelle molécule d'acide stéarique, il se forma de la distéarine :

$$C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\OH\\OH\end{cases} + C^{18}H^{35}O.OH = H^2O + C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\OH\end{cases}$$

Distéarine.

qui, traitée à son tour par une troisième molécule d'acide stéarique, donna la tristéarine, corps complétement neutre, possédant les mêmes réactions que la stéarine, naturelle et fournissant par la saponification les mêmes quantités de glycérine et d'acide stéarique :

$$C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\OH\end{cases} + C^{18}H^{35}O.OH = H^2O + C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\end{cases}$$

Tristéarine.

Une nouvelle molécule d'acide stéarique n'ayant pu se combiner à la tristéarine, M. Berthelot conclut que la glycérine est un alcool triatomique.

Les corps gras que l'on rencontre dans la nature sont donc, d'après ces expériences répétées, pour l'oléine et la palmitine, des éthers neutres de la glycérine, tels que la trioléine, la tristéarine, la tripalmitine, etc. La margarine ne serait, d'après les travaux de M. Heintz, qu'un mélange de stéarine et de palmitine.

Tous ces corps dérivent de l'union d'une molécule de glycérine et de trois molécules d'acides monobasiques avec élimination de trois molécules d'eau. Inversement, les corps gras se dédoublent en acides gras et en glycérine, en s'assi-

milant les éléments de trois molécules d'eau. Ce phénomène de dédoublement, qui s'opère sous l'influence des alcalis ou de la vapeur d'eau surchauffée, a reçu le nom de *saponification.*

Les corps gras sont d'autant plus consistants qu'ils renferment plus de palmitine et de stéarine, et d'autant plus liquides qu'ils contiennent plus d'oléine.

Ils sont insolubles dans l'eau et généralement peu solubles dans l'alcool: ils sont, quoique à des degrés différents, très solubles dans l'éther, la benzine, les essences, le sulfure de carbone, etc. Ils sont moins denses que l'eau; leur densité se trouve comprise, pour la plus grande majorité des cas, entre 0,884 et 0,940. Ils se décomposent à une température supérieure à 300°C et donnent naissance à divers produits, parmi lesquels se trouvent l'acroléine, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Ils sont onctueux au toucher et tachent le papier.

Le acides énergiques les détruisent peu à peu et en séparent les acides gras.

L'acide azotique concentré les attaque avec violence, à tel point que quelquefois la matière prend feu.

L'acide azotique étendu agit d'une manière plus calme; il finit, à la longue, par convertir les corps gras en acide oxalique.

Les alcalis, les terres alcalines et les oxydes, isolent la glycérine et se combinent aux acides gras pour former des savons.

Oléine ou éther trioléique de la glycérine (du latin oleum, *huile.)*

$$C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} O.C^{18}H^{35}O \\ O.C^{18}H^{35}O \\ O.C^{18}H^{35}O \end{matrix} \right.$$

L'oléine ou *élaïne* est le principe prédominant des huiles d'olive ; elle entre aussi dans la composition de la plupart des graisses. Elle reste liquide jusqu'à 4°. Sa densité est comprise entre 0,90 et 0,92. Elle est incolore, inodore et insipide, lorsqu'elle est pure. Elle est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'éther. Soumise à la distillation sèche, l'oléine fournit, outre des produits gazeux, des hydrocarbures liquides, de l'acide sébacique et de l'acroléine. Mise en contact avec l'azotate mercureux ou le peroxyde d'azote, elle se convertit en un corps gras solide, cristallin, fusible à 52°, appelé par M. Boudet *élaïdine.*

L'oléine peut s'obtenir de plusieurs manières, mais le meilleur procédé est celui de M. Péclet. On traite l'huile d'olive par une lessive de soude d'une concentration moyenne et on fait bouillir le mélange pendant 24 heures. La margarine et la stéarine sont seules saponifiées et l'oléine reste à l'état de pureté. On peut aussi opérer à froid.

Acide oléique.

$C^{18}H^{34}O^2$ (série allylique).

L'acide oléique pur est, au-dessus de 14°, un liquide incolore, limpide, inodore, de consistance huileuse, et ne rougissant pas la teinture de tournesol. Il s'altère à l'air rapidement. Vers 4° il se solidifie. Lorsqu'on le distille, il se décompose en donnant du gaz carboné, de l'acide carbonique, des acides acétique, caprylique, caprique, etc. Au contact des acides nitreux et nitrique, l'acide oléique se transforme en acide

élaïdique. Fondu avec un excès de potasse, il subit la même transformation que les autres acides de la série allylique et se dédouble en donnant de l'acide palmitique et de l'acide acétique.

On l'obtient dans l'industrie, sous le nom d'*huile de suif*, comme accessoire de la fabrication des bougies stéariques: c'est l'acide oléique de saponification calcaire. A cet état, il contient encore beaucoup d'oléine ; on le purifie par le procédé de M. Varrentrapp ou par celui de M. Gottlieb qu'il serait trop long de décrire ici.

L'acide oléique de saponification calcaire, d'une importance exceptionnelle, est généralement employé et donne un très beau savon, dit savon oléique. Il existe encore l'acide oléique de distillation provenant de la fabrication de la stéarine par saponification sulfurique avec distillation, mais il n'est pas utilisé en savonnerie à cause de son odeur forte et empyreumatique due à l'emploi des graisses les plus inférieures.

Stéarine ou éther tristéarique de la glycérine (*du grec* στεας, *suif.*)

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OC^{18}H^{35}O\\OC^{18}H^{35}O\\OC^{18}H^{35}O\end{matrix}\right.$$

Découverte par M. Chevreul, cette substance fut préparée pure par M. Braconnot.

C'est un corps solide cristallisant en lames nacrées et brillantes par solution dans l'alcool et surtout dans l'éther. Elle existe dans presque toutes les graisses solides, dans le beurre d'Illipé (*bassia longifolia*, Sapotacées) et le beurre de cacao (*theobroma cacao*, Byttnériacées). Elle s'extrait principalement du suif de mouton ou de bœuf, en traitant 7 ou 8 fois ce suif par l'éther et faisant cristalliser.

La stéarine presque pure est recueillie finalement sur un linge.

Acide stéarique.

$C^{18}H^{36}O^2$ (série grasse).

L'acide stéarique pur est blanc, sans odeur, ni saveur. Il cristallise par fusion en aiguilles brillantes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il fond, d'après M. Chevreul, à 75° et se décompose, lorsqu'on le distille, en acide carbonique, en un carbure d'hydrogène et en stéarone.

On l'obtient en saponifiant la stéarine pure à l'aide de la potasse; on décompose ensuite le stéarate alcalin au moyen d'un acide: l'acide stéarique qui est insoluble dans l'eau se précipite et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool.

L'acide azotique transforme l'acide stéarique en acides margarique, succinique et subérique.

Palmitine ou éther tripalmitique de la glycérine.

$$C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} OC^{16}H^{31}O \\ OC^{16}H^{31}O \\ OC^{16}H^{31}O \end{matrix} \right.$$

Découverte par M. Frémy dans l'huile de palme, la palmitine est un corps inodore, incolore et d'apparence cristalline. Elle se liquéfie vers 60°. Presque insoluble dans l'alcool froid, elle se dissout très bien dans l'alcool et l'éther bouillants.

On la retire de l'huile de palme en traitant cette huile par l'alcool bouillant et faisant cristalliser dans l'éther.

La margarine, d'après les recherches de M. Heintz, n'est qu'un mélange de palmitine et de stéarine. Il en est de

même pour l'acide margarique qui est formé d'acides palmitique et stéarique.

Acide palmitique.

$C^{16}H^{32}O^2$ (série grasse).

Cet acide cristallise en paillettes brillantes; il fond à 62°. A l'état de palmitate de cétyle, il constitue le blanc de baleine.

DES CORPS GRAS

EMPLOYÉS A LA FABRICATION DU SAVON DE MARSEILLE.

Huile d'olive.

Cette huile est extraite par expression des fruits de l'olivier d'Europe (*olea europea*, famille des Jasminées).

L'olivier est originaire de l'Asie-Mineure; de là il aurait été transporté en Europe par les Romains. Cet arbre, symbole de la paix et de toutes les vertus paisibles, était regardé par les Anciens comme un des dons les plus précieux que les hommes eussent reçu des dieux.

La culture de l'olivier est aussi ancienne que celle de la vigne : l'Histoire Sacrée et Diodore de Sicile en font mention.

Il abonde en Grèce, en Italie, en Espagne et dans tous les pays que baigne la Méditerranée : en France, pourtant, sa culture ne dépasse pas les départements du Midi, car un froid trop rigoureux le fait périr. L'Italie fournit principalement des huiles d'olive presque incolores, comestibles, mais d'un goût peu marqué ; elles servent à faire des coupages avec les huiles de Provence, dont Aix et Salon fournissent les plus estimées.

Dans les départements méridionaux, les olives arrivent à maturité dans les mois de novembre et de décembre ; leur couleur est alors d'un bleu noir. Elles sont cueillies, soit à la main, soit à la gaule, et portées au moulin. Elles sont broyées sous des meules verticales qui respectent le noyau,

et la pâte qui en résulte est introduite dans des sacs de sparterie, puis pressée. Cette opération se fait à froid. On obtient ainsi l'huile surfine ou vierge qui est généralement d'un jaune verdâtre et d'un goût de fruit très manifeste. Les tourteaux sont alors retirés des sacs, dégrumés, arrosés d'eau bouillante et reportés sous la presse. L'huile qui s'écoule est recueillie dans un réservoir dans lequel elle se sépare de l'eau qui la souille et constitue alors l'huile comestible ordinaire.

Les fabriques de savon n'emploient pas ces huiles d'un prix beaucoup trop élevé; les industriels ont recours aux huiles inférieures provenant de l'écrasement complet du fruit et obtenu par le traitement à chaud des tourteaux d'olives : on les nomme, par décroissance de valeur, huile à fabrique, huile de ressence, huile tournante et huile d'enfer.

On a monté depuis quelque temps des usines dans lesquelles les tourteaux sont traités par le sulfure de carbone qui est ensuite régénéré par distillation. Ces huiles portent le nom spécial d'huiles de grignons.

Les huiles inférieures dont nous avons parlé précédemment, nous arrivent d'Italie, d'Espagne et du Levant : c'est par millions de kilogrammes qu'elles sont versées dans les docks de Marseille. Les fabricants n'achètent sur place que des ressences.

Toutes ces huiles varient dans leur composition ; celles du Levant, par exemple, sont plus chargées de stéarine que celles de Tunis, et par cela même sont saponifiées par des lessives moins fortes. C'est le contraire pour celles qui sont riches en oléine.

Le mérite du négociant est de savoir reconnaître les huiles qui fournissent le plus de savon, tout en économisant les lessives de soude.

L'huile d'olive rancit facilement à l'air, mais ne s'épaissit

pas. Elle n'est pas siccative. D'autres huiles, au contraire, jouissent de la propriété d'absorber l'oxygène, et finissent par se dessécher en formant une véritable résine. Elles sont dites siccatives. Parmi ces dernières nous citerons les huiles de lin, d'œillette, de *glaucium luteum*, de chénevis, de noix, etc. L'oléine des huiles siccatives est désignée sous le nom de linoléine.

Beaucoup de procédés ont été donnés pour reconnaître les falsifications de l'huile d'olive. Nous les passerons très rapidement en revue, sans les apprécier, laissant à des chimistes plus compétents le soin de discuter leur valeur.

Procédés basés sur les propriétés physiques des huiles. Densité. — MM. Lefebvre, Gobley, Laurot, Pinchon, etc. ont construit des aréomètres à poids constant dont le réservoir d'air déplace un volume d'huile assez considérable et dont la tige est très mince et très longue. Malheureusement, la densité des huiles varie selon leur âge, leur provenance et le mode d'extraction qu'on leur a appliqué.

L'élaïomètre de M. Gobley est basé sur la différence de densité existant entre l'huile d'olive et celle d'œillette, de telle manière qu'à 12°5, température ordinaire des caves à huile, son point d'affleurement dans l'huile d'œillette est marqué O en bas, et son point d'affleurement dans l'huile d'olive, 50° en haut. L'intervalle entre O et 50 a été divisé en 50 parties égales, parce que s'il avait été partagé en 100 parties égales, les degrés auraient été trop rapprochés. Le degré obtenu devra donc être doublé; si on obtient par exemple 40°, on devra lire 80° représentant 20 °/₀ d'huile d'œillette.

Le tableau suivant donne quelques-unes de ces indications (M. Th. Chateau):

Huile d'olive	pure					50°
—	—	contenant	6	p. 100	d'huile d'œillette	47°
—	—	—	10	—	—	45°
—	—	—	12	—	—	44°
—	—	—	18	—	—	41°
—	—	—	20	—	—	40°
—	—	—	30	—	—	35°
—	—	—	40	—	—	30°
—	—	—	50	—	—	25°

M. Lefebvre assigne comme densité à l'huile d'olive le chiffre 0,9170.

Nous croyons pouvoir affirmer que ce chiffre varie souvent, car, dans de nombreux essais, nous avons obtenu tous ceux compris entre 0,914 et 0,917 sans jamais dépasser toutefois ce dernier nombre.

MM. Schubler et E. Marchand ont proposé l'emploi de l'alcoomètre de Gay-Lussac pour déterminer la densité des huiles.

M. Vogel a pensé que l'on pourrait consulter avec profit le degré de fluidité des huiles et a construit, dans ce but, un appareil auquel il a donné le nom d'élaïomètre-pachomètre.

On a également proposé de prendre le point de congélation des huiles comme moyen de reconnaître leur pureté. MM. Chevallier et Baudrimont, Braconnot, Chateau, Chatin et Massie en ont dressé des tables, mais il s'en faut de beaucoup que toutes concordent entre elles. Le point de fusion des diverses huiles peut aussi servir dans certaines mesures.

M. Rousseau a construit un instrument très sensible auquel il a donné le nom de diagomètre et qui est destiné à mesurer la conductibilité des huiles pour l'électricité. Il est basé sur ce fait, que l'huile d'olive conduit l'électricité 675 fois moins bien que toutes les autres. Instrument précis, mais peu por-

tatif et d'un prix trop élevé. L'idée de M. Rousseau vient d'être reprise par M. Palmieri.

MM. Maumené et Fehling ont utilisé l'élévation de température que produit l'acide sulfurique au contact d'une huile. D'après eux, les huiles siccatives s'échauffent toujours beaucoup plus que les huiles grasses non siccatives. Qu'il nous soit permis de faire remarquer que cela n'est vrai que pour quelques huiles ; par de nombreux essais, nous avons pu constater, en effet, que l'huile de navette qui est siccative ne fait monter le thermomètre qu'à 57°, tandis que les huiles de colza, d'arachide et de sésame, qui ne le sont pas, peuvent, dans les mêmes conditions, faire atteindre au thermomètre les températures de 58°, 67° et 68°.

Nous donnons ici un tableau qu'a dressé M. Beaudoin, chef du laboratoire des usines Arnavon :

Nom des huiles.	Chaleur produite par l'acide sulfurique.
Arachide	46°
Colza	49°
Copra	18°
Coton	65°
Lin	104°
Navette	56°
Olive	37°5
Sésame	58°

Procédés basés sur les propriétés chimiques des huiles. — Parmi ces procédés, nous devons citer en première ligne ceux qui sont basés sur la transformation de l'oléine de certaines huiles en élaïdine, et par conséquent sur leur solidification. Cette transformation a lieu au contact de l'acide hypoazotique. Les huiles siccatives sont solidifiées, tandis que les huiles siccatives ne le sont pas.

C'est M. Poutet qui, le premier, a mis à profit cette réaction pour reconnaître la pureté de l'huile d'olive. Il préparait son réactif, au moment de s'en servir, en faisant dissoudre à la température ordinaire 6 gr. de mercure dans 7 gr. 50 d'acide azotique de densité 1,35. Pour faire l'essai d'une huile par ce procédé, on mélange 8 gr. du réactif avec 96 gr. de l'huile à examiner. Pendant deux heures, on agite ce mélange de dix en dix minutes, puis on le porte dans un endroit aussi frais que possible. On observe après 24 heures.

D'après MM. Soubeiran et Blondeau, qui ont étudié avec beaucoup de soin le procédé :

L'huile pure est ferme et sonore lorsqu'on frappe la surface solidifiée avec une tige de verre ;

L'huile moins pure est assez ferme ;

L'huile contenant moitié d'huile d'œillette ou de graines affecte une consistance qui varie entre celle du suif et de l'axonge ;

L'huile mélangée avec 1/10 d'huile d'œillette a la consistance d'une huile d'olive figée. Avec moins de 1/10, le procédé ne présente plus de certitude.

Nous devons ajouter encore que certaines huiles d'olive pures présentent les mêmes caractères que quelques mélanges. Nous citerons parmi celles-ci les huiles de provenance de Syrie et surtout de Bougie.

M. Boudet ayant reconnu que l'action du réactif Poutet était due à la présence de l'acide hypoazotique, a proposé l'emploi d'un mélange de 3 parties d'acide azotique marquant 35° B et d'une partie d'acide hypoazotique. MM. Soubeiran et Blondeau ont reconnu que ce réactif était infidèle suivant les huiles, leurs variétés et leurs provenances.

M. Barbot emploie l'acide azotique saturé de bioxyde d'azote. M. Diésel a préconisé l'emploi de l'acide azotique ordinaire. D'autres chimistes, tels que MM. Heydenreich,

Lefebvre, Charke et Penot ont conseillé l'acide sulfurique qui, d'après eux, fournit certaines colorations caractéristiques.

M. Lipowitz s'est adressé au chlorure de chaux fraîchement préparé, M. Chateau au bisulfure de calcium et M. Crace-Calvert à l'eau régale, puis aux alcalis.

Mais un des procédés les plus nouveaux et sur lequel, paraît-il, on peut compter, est celui que M. Audoynaud, professeur de chimie à l'école d'agriculture de Montpellier, a présenté le 19 octobre 1885 à l'Académie des sciences. Il est basé sur l'emploi du bichromate de potasse et de l'acide azoto-sulfurique.

Voici comment M. Audoynaud conseille d'opérer : on prend un tube à essai de 0,15 de longueur et de 0,015 de diamètre divisé en centimètres cubes ; on mesure 2^{cc} d'huile ; on ajoute 0,1 de bichromate de potasse en poudre et on agite quelques instants le tube sans le fermer. On verse alors de l'acide azoto-sulfurique de façon à faire un volume égal à 4^{cc} ; on agite de nouveau. La liqueur devient rouge brun ; après un repos de une à deux minutes, on ajoute de l'éther ordinaire à 65° de manière à compléter le volume de 5^{cc}. Une dernière agitation mélange le tout. La liqueur verdâtre tend alors, par le repos, à se diviser en deux couches. Mais, après quelques instants, une vive effervescence se manifeste, d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent et enfin l'huile vient surnager à la partie supérieure du liquide avec une couleur particulière.

Avec l'huile d'olive pure, la couleur de l'huile surnageante est verte ; avec une huile contenant au moins 5 % d'huile de sésame, d'arachide, de coton, d'œillette, la couleur varie du vert jaunâtre au jaune et même au jaune rougeâtre, suivant la nature et les proportions du mélange. Pour mieux apprécier ces colorations, on ajoute de l'eau jusqu'à la dixième

division du tube : l'huile s'élève en conservant sensiblement les mêmes caractères pendant plusieurs heures.

M. Audoynaud affirme que l'on peut reconnaître si l'huile d'olive est pure, dans la limite de 5 p. 100 du mélange.

Ce même chimiste vient de donner encore un autre procédé basé sur l'emploi du bichromate de potasse, de l'acide sulfurique et de l'alcool amylique.

Nous avons essayé le réactif azoto-sulfurique, préparé par M. Billault, de Paris, sur des huiles d'olive de Provence et de la rivière de Gênes, de provenance et de pureté absolument certaines.

Les réactions ont été caractéristiques. Elles nous ont fait défaut sur deux échantillons d'huile de Kabylie (Amokran).

Cela ne tiendrait-il pas à un changement d'état dans la chlorophylle? Nous laissons à d'autres le soin d'apprécier.

Certains négociants se contentent d'une épreuve par le goût et l'odorat et se trompent rarement sur la pureté d'une huile.

Les huiles rances doivent être rejetées, parce qu'elles se combinent très difficilement à l'oxyde de sodium ; il en est de même des huiles vertes, dont la matière colorante appelée viridine, altérerait la blancheur du produit.

Huile d'arachide.

Cette huile produite par les graines de l'*Arachis hypogœa* (Légumineuses), est une de celles qui offrent le plus d'intérêt pour la savonnerie. Elle se saponifie très bien et donne des savons doux et mousseux.

L'arachide de l'Inde est réservée plus spécialement à l'industrie ; celle qui arrive des côtes occidentales d'Afrique sert à la fabrication d'une huile comestible assez appréciée.

On estime à 18 ou 20 millions de francs l'importation annuelle des arachides en France. L'huile d'arachide se fait surtout à Marseille. Le produit de la première pression est généralement employé à l'alimentation ; celui des deux autres, dont la dernière se fait à chaud, sert à la fabrication des savons. Le rendement est en moyenne de 30 p. 100.

L'huile d'arachide pure est limpide et presque incolore ; elle est douée d'une légère odeur de rave ; elle se solidifie complétement à — 3° et n'est pas siccative. Sa densité à + 15°C est de 0, 9163.

Huile de coco.

Elle est fournie par la noix de divers cocotiers (Palmiers), mais plus particulièrement par le cocotier des Indes (*coco nucifera*) et par le cocotier du Brésil (*Elaïs butyracea*).

On l'extrait en faisant bouillir dans l'eau les noix préalablement concassées, recueillant l'huile surnageante et soumettant à la presse le résidu ; ou bien encore en broyant les fruits et les plaçant ensuite dans des sacs de laine que l'on exprime entre deux plaques métalliques chauffées. La masse de l'huile est alors purifiée par fusion et filtration. Rendement 60 p. 100.

Cette huile est généralement blanche, d'une odeur douce et agréable et presque toujours solidifiée dans nos climats. Sa densité est de 0,9225. Elle a la propriété de donner un savon très sec et moussant abondamment avec l'eau.

L'huile de copra ressemble singulièrement à l'huile de coco et provient probablement d'un arbre de la même famille.

Huile de colza.

Ce sont les graines du chou colza ou chou oléifère *Brassica campestris oleifera* (Crucifères) qui produisent cette huile. Elle s'extrait sensiblement comme celle d'arachide. Elle est jaune, d'une odeur forte et d'une saveur désagréable; elle contient une notable quantité de soufre; elle se solidifie à — 6°25. Sa densité correspond à 0,9136.

La France seule consacre à la culture du chou colza 145,000 hectares, dont la production annuelle en huile est de 44 millions de kilogrammes.

Huile de coton.

D'un emploi plus restreint que les huiles d'arachide et de sésame, l'huile de coton n'en est pas moins utilisée pour la fabrication du savon, grâce à la modicité de son prix. Elle est fournie par les graines du cotonnier (*gossypium usitatissimum*, Malvacées). Ce sont les Etats-Unis qui en exportent les plus grandes quantités; les arrivages se font, en France, par les ports de Dunkerque et de Marseille.

L'huile de coton est jaune rougeâtre, sans saveur ni odeur. Elle se solidifie à 0°. Sa densité à + 15°C est de 0,9225.

Bien préparée et parfaitement épurée, elle est propre aux usages alimentaires.

Huile de lin.

Le lin (*linum usitatissimum* — Linées), cette plante si utile dans toutes ses parties, est cultivé principalement en France,

dans le département du Nord. Pour en extraire l'huile, on torréfie légèrement les graines afin de coaguler le mucilage qu'elles contiennent et on les broie avec un peu d'eau chaude. Le tout est placé dans des sacs de laine et soumis à la presse.

Cette huile, de couleur jaune clair, d'une odeur particulière, occupe le premier rang parmi les huiles siccatives; elle est assez peu employée en savonnerie, mais par contre les peintres et les imprimeurs en font grand usage. On augmente ses propriétés siccatives en la faisant bouillir avec de la litharge et surtout avec du bioxyde de manganèse.

Huile d'œillette.

C'est une des huiles indigènes les plus utiles; elle est retirée des graines du *papaver somniferum* (Papavéracées). On en prépare deux qualités: l'huile comestible ou huile blanche obtenue par expression à froid, et l'huile à fabrique ou huile rousse retirée du marc de la précédente, à chaud et par compression.

Mélangée avec le suif, elle donne un excellent savon. Elle se solidifie à — 18° et possède une densité de 0,9249.

Elle a été pour ainsi dire abandonnée depuis 1840, époque à laquelle les huiles d'arachide, de coton et de sésame ont fait leur apparition.

Huile de palme.

Elle est extraite par expression ou par ébullition du fruit de l'Avoira de Guinée (*Elœis Guinensis*) Palmiers. Ce fruit, que les indigènes appellent *maba*, est de la grosseur d'un œuf de pigeon, de couleur jaune doré; il est pulpeux et ren-

ferme un noyau à 3 valves. On en retire deux huiles: la première est extraite du sarcocarpe fibreux qui enveloppe le noyau du fruit; la seconde provient de l'amande même renfermée dans ce noyau. Cette dernière, appelée *beurre de palmier,* est toujours concrète et n'arrive que rarement en Europe. Quant à l'autre, elle est l'objet d'un commerce important, surtout en Angleterre et en Amérique.

C'est une huile d'un jaune doré, d'une odeur agréable se rapprochant de celle de la violette et presque toujours solidifiée dans nos climats; elle ne fond en effet qu'à 27°. Soumise pendant une heure environ à l'action d'une température de + 120° C, elle se décolore; c'est sur cette propriété qu'est basé le blanchiment industriel de cette huile. Elle fournit avec la soude un savon consistant, aromatique et d'une belle couleur jaune.

D'après les analyses de M. Frémy, elle serait composée de 31 parties de palmitine, 69 d'oléine, d'un principe colorant uni à l'oléine et d'un principe odorant volatil.

Huile de sésame.

Introduite en France depuis 1842, l'huile de sésame n'a donné lieu à un commerce important que depuis une vingtaine d'années. Les principaux marchés sont Nantes, Bordeaux et surtout Marseille. La France seule en reçoit annuellement 80 millions de kilogr.

Elle est fournie par la graine du sésame jugeoline, *sesamum orientale* (Bignoniacées). On distingue deux espèces de sésame: le sésame oriental et le sésame de l'Inde.

On retire l'huile de sésame en faisant passer la graine entre des laminoirs qui la réduisent en pulpe; cette pulpe est placée dans des tissus de laine ou de crin et soumise à une

première pression à froid. L'huile qui découle est comestible et d'un goût agréable. La seconde pression se fait à chaud et le produit en est réservé spécialement à la fabrication des savons marbrés, mais on la mélange préalablement à de l'huile d'olive.

L'huile de sésame est jaune doré, elle se liquéfie à—5° en une masse butyreuse et diaphane. Sa densité à +15° C est 0,923.

D'autres huiles sont employées dans la savonnerie, mais leur usage n'est pas encore très répandu, bien que l'on puisse tirer un parti avantageux de beaucoup d'entre elles. Nous ne ferons que les citer : ce sont les huiles d'Illipé, de navette, de palmiste, de ricin et de Touloucouna.

GRAISSES ET SUIFS.

Les graisses, bien qu'ayant une composition chimique semblable à celle des suifs, s'en distinguent cependant par une quantité moins grande de stéarine et par conséquent par une consistance moindre. La graisse de porc ou *saindoux* et la graisse de recuit ou *flambart* provenant de la préparation des viandes de charcuterie sont les plus employées. Elles fournissent un savon très blanc, très doux et très pur dont on développe la propriété mousseuse par l'addition de 10 à 12 p. 100 d'huile de coco.

On désigne généralement sous le nom de suif, la graisse fondue des ruminants. Les suifs indigènes ou français sont les plus appréciés et se vendent sous deux états : 1° en branches, c'est-à-dire entourés du tissu cellulaire et de membranes ; 2° fondus.

Les suifs de Russie, et en particulier celui du Wolga, sont

assez estimés et arrivent en France par grandes quantités ; ceux d'Espagne, d'Italie et de la Plata sont beaucoup plus rares. Mais ce sont, sans contredit, les États-Unis qui fournissent la plus grande quantité de suif et de saindoux. Leur importation en France s'est élevée, en 1880, à plus de 40 millions de kilogr.

Pour séparer le suif des cellules qui le contiennent, on le soumet à une température élevée qui fond la graisse et la dilate ; les cellules se brisent et donnent issue à la graisse qui est alors passée à travers un tamis et additionnée de 4 à 5 millièmes d'alun dans le but de favoriser la séparation des débris membraneux tenus en suspension. On appelle ce procédé méthode des *cretons*.

On peut encore fondre le suif à la vapeur et ajouter une petite quantité d'eau acidulée avec 2 centim. et demi d'acide sulfurique de manière à détruire les tissus cellulaires.

Mais un des procédés qui est encore le plus employé est celui que M. Evrard, de Lille, a donné en 1850. Il est basé sur ce fait que les dissolutions alcalines, d'une très faible densité, ont la propriété de dissoudre à l'ébullition le tissu adipeux du suif en branches sans saponifier le suif lui-même.

Le sulfure de carbone est aussi utilisé avec avantage depuis que l'on a pu le régénérer facilement après qu'il a accompli son action dissolvante.

Les graisses et les suifs américains sont quelquefois additionnés de kaolin, de carbonate de chaux et de sulfate de baryte pulvérisés. La fraude est facile à déceler.

Les savonniers emploient le suif, surtout en été, pour relever la faiblesse de certaines huiles.

SOUDES NATURELLES ET SOUDES ARTIFICIELLES

On n'employait autrefois que les soudes naturelles provenant de l'incinération des plantes marines, telles que les *varechs* et les *salsola*, les *salicornia*, les *statice* et les *chenopodium*. On en retirait aussi des eaux alcalines de quelques lacs; cette soude prenait le nom de *natron*. Les plus renommées étaient celles de Narbonne, d'Aigues-Mortes, d'Espagne et d'Angleterre.

Mais à l'époque de la Révolution et des guerres de l'Empire, alors que nous étions en guerre avec l'Europe entière et qu'un blocus rigoureux régnait sur nos côtes et nos frontières, la France ne put plus s'approvisionner à l'étranger. La production de notre pays ne suffisant plus à l'industrie, de nombreux chimistes se mirent à l'œuvre pour tenter d'extraire la soude du sel marin et du sel gemme. Ce fut le chimiste Nicolas Leblanc qui donna le premier le procédé encore suivi de nos jours. Ce procédé est basé sur la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique qui le convertit en sulfate, et sur la transformation du sulfate en carbonate de sodium par le charbon et la craie, à une haute température.

A cet effet, on broie et on mélange intimement sous des meules verticales du sulfate de sodium, du carbonate de chaux et de la houille dans les proportions suivantes :

Sulfate de sodium	1000
Carbonate de calcium	1000
Houille	350

On chauffe ce mélange dans des fourneaux à reverbère, à voûte surbaissée; un ouvrier, muni d'un ringard en fer,

brasse le tout de temps en temps, jusqu'à ce que la masse amenée au rouge ait acquis une consistance pâteuse. Lorsque l'opération est terminée, la soude artificielle ainsi obtenue est enfermée dans de grandes caisses de tôle où elle se refroidit. Elle se présente sous l'aspect d'un corps gris bleuâtre, contenant 35 à 40 p. 100 de carbonate de soude, un peu de soude caustique, du chlorure de sodium, du sulfure de calcium et divers autres sels en petites quantités.

Depuis quelques années, un nouveau procédé de fabrication de carbonate de sodium tend à se substituer au procédé Leblanc. Ce sont MM. Schlœsing et Rolland qui l'ont fait connaître. Ce procédé est basé sur la double décomposition du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammonium qui donne naissance à du bicarbonate de sodium et à du chlorure d'ammonium. Le bicarbonate de sodium peu soluble se dépose ; par calcination légère, il est transformé en carbonate neutre.

Dans ces différentes opérations, le chlorure de sodium seul est perdu, car on régénère l'ammoniaque du chlorure d'ammonium au moyen de la chaux ; de plus, l'acide carbonique provenant de la calcination du bicarbonate de sodium étant dirigé dans l'ammoniaque mise en liberté, la sature en partie et reforme du bicarbonate d'ammonium.

La soude est d'autant meilleure pour le savonnier qu'elle est plus riche en alcali et qu'elle contient moins de chlorure de sodium. Ce sel, en effet, empêche une partie de l'huile de se saponifier. Il faut de plus que, dans le procédé Leblanc, tout le sulfate de soude ait été réduit et transformé en carbonate, car la présence de ce sel gênerait la saponification et produirait des incrustations au fond des chaudières.

La soude qui est poreuse et peu agrégée est préférée parce qu'elle est d'un lavage plus facile.

Pour fixer la valeur de la soude, l'acheteur et le vendeur

font faire, chacun par un chimiste, un essai alcalimétrique. On prend la moyenne des deux résultats. Le procédé le plus employé est celui de Gay-Lussac. La liqueur normale d'acide sulfurique devant servir à l'essai alcalimétrique, est titrée préalablement par une liqueur normale de carbonate de sodium sec et pur.

L'industrie emploie encore une autre soude, nommée soude salée, à cause de la forte proportion de chlorure de sodium qu'elle renferme. Elle n'intervient que dans des conditions déterminées et seulement dans quelques phases de la fabrication des savons marbrés où elle est destinée à contracter la pâte de savon et à s'opposer à ce qu'il ne se dissolve dans les lessives. Cette soude renferme des sulfures qui, dans ce cas particulier, ne sont pas nuisibles et concourent à développer la beauté de la marbrure.

Les savonniers ont en provision de grandes quantités de chaux éteinte qui est employée à la préparation des lessives de soude. Beaucoup de négociants ont remarqué que le carbonate de chaux, résultant de l'action de la chaux sur le carbonate de soude, se précipite beaucoup plus rapidement lorsqu'on traite les liqueurs par la chaux en bouillie. Les chaux grasses sont celles qui, à juste titre, sont préférées.

FABRICATION DU SAVON MARBRÉ.

1° Procédé ordinaire. — 2° Procédé de M. Lombard, ingénieur.

Procédé ordinaire.

La fabrication du savon marbré comprend cinq opérations qui sont: 1° la préparation des lessives; 2° l'empâtage des corps gras destinés à former le savon; 3° le relargage, qui a pour but de séparer la matière empâtée des lessives faibles qui l'ont formée; 4° l'épinage et la coction qui achève la saponification; 5° le madrage, opération par laquelle on détermine la marbrure du savon.

Préparation des lessives. — On commence par concasser la soude brute du commerce, soit sur une pierre de granit nommée *picadou*, soit au moyen de machines spéciales; cette soude est alors arrosée avec un peu d'eau, pulvérisée très grossièrement et mélangée uniformément sur une aire dallée au moyen de larges pelles de fer, avec un cinquième de chaux éteinte. La matière ainsi obtenue est alors placée dans un *barquieu*, sorte de grande cuve rectangulaire en tôle de fer munie d'un double fond mobile, et humectée abondamment avec de l'eau. Le carbonate de sodium se dissolvant peu à peu donne naissance, en présence de la chaux, à du carbonate de calcium insoluble et à de la soude caustique. Après 24 heures de contact, on fait écouler, par une ouverture placée au fond de chaque barquieu, la lessive ainsi obtenue. Cette lessive porte le nom de lessive forte ou de bonne

première, et marque de 24 à 28° à l'aréomètre de Baumé. On répète la même opération avec de nouvelles quantités d'eau et on obtient alors une seconde lessive marquant à peu près 15° et que l'on nomme bonne seconde. On fait encore un ou deux lessivages, en ayant soin de remuer la matière pour permettre à l'eau de l'épuiser entièrement. Toutes ces lessives sont soutirées, chacune à leur tour, dans de grands trous placés dans les caves et appelés *trous de barquieux.* Il ne reste plus au fond des barquieux qu'une matière terreuse, non utilisée, d'un vert bleu et formée d'oxysulfure de calcium, de sulfures, d'hyposulfites, de carbonates et de sulfates alcalins.

Pour obtenir les lessives salées, on ajoute du sel marin au mélange de carbonate de sodium et de chaux.

Dans une fabrique en marche, les lessives nommées *recuits*, qui ont servi à la saponification et qui par suite sont devenues très faibles, sont conduites par des tuyaux disposés spécialement pour cela dans un barquieu contenant le mélange de carbonate de sodium et de chaux et donnent ainsi les bonnes premières. On continue le lessivage avec de nouveaux recuits et finalement avec de l'eau, jusqu'à ce que toute la soude produite ait été dissoute.

Les grandes usines possèdent de 20 à 40 barquieux.

Empâtage. — C'est ici que commence la saponification. Dans des grandes chaudières établies en maçonnerie, d'une capacité de 20 mètres cubes au moins et dont le fond en cuivre est chauffé à la vapeur par un serpentin, on fait arriver généralement 60 hectolitres de lessive douce à 10° B. Lorsque la lessive commence à bouillir, on y mélange 8000 kilogrammes d'huile et on a le soin d'agiter continuellement le mélange avec des *redables* pour faciliter la combinaison.

Au bout de 5 ou 6 heures d'une ébullition régulière, alors

que la pâte est déjà liée et émulsionnée, on fait arriver dans la chaudière, et d'heure en heure, environ 400 litres à la fois de lessive douce à 11 ou 12° B.; la pâte se détrempe, se sature progressivement d'alcali et devient de plus en plus épaisse. On continue une ébullition ménagée, et lorsque la masse est suffisamment dense, on ajoute 5 ou 6 kilogrammes de sulfate de fer dissous dans de l'eau chaude, dans le but de produire la marbrure. De jaune qu'elle était, la matière devient instantanément verte; on brasse le tout quelque temps et on termine l'empâtage en amenant encore dans la chaudière 5 ou 6 hectolitres de lessive à 20° B. Même à ce moment là, la pâte de savon n'est pas encore entièrement saturée d'alcali et par suite n'est pas complètement soluble dans l'eau. On procède alors au *relargage* qui consiste à verser dans la chaudière une lessive salée: le savon, abandonnant tous les sels étrangers solubles, se grumelle aussitôt, se sépare des lessives alcalines devenues faibles et tend à monter à la surface. Des ouvriers travaillent cette pâte avec des redables pendant un certain temps et on laisse reposer 5 ou 6 heures. Quand il s'est formé deux couches distinctes, on fait écouler la partie inférieure du liquide au moyen d'un tuyau placé au fond de la chaudière: c'est là *l'épinage*.

On termine ensuite la saponification au moyen de la *coction*. On ajoute de la lessive salée plus concentrée que la première, marquant 18 à 20° et on fait bouillir de nouveau. La pâte prend plus de consistance, la combinaison des huiles avec l'alcali est plus complète et le savon devient de plus en plus soluble. Au bout de 15 à 20 heures, on épine le liquide qui a cédé son alcali pur et on le remplace par une nouvelle lessive salée à 28 ou 30° B. Cette addition de lessive, connue sous le nom de *service*, doit être répétée cinq ou six fois encore jusqu'à ce que le savon s'écaille par la pression entre les doigts et glisse sans y adhérer. Toute la masse

est encore broyée au moyen de redables pendant qu'un ouvrier verse peu à peu sur toute la surface des lessives faibles, destinées à dépouiller la pâte de l'excès d'alcali et des substances salines dont elle est imprégnée. Sous l'action d'une légère chaleur, la matière devient demi-fluide et les savons insolubles d'alumine et de fer, qui ont pris naissance antérieurement et lorsqu'on a ajouté le sulfate de fer, se disséminent très inégalement dans la masse de savon, en produisant des veines d'un vert bleu pâle d'autant plus beau que l'opération aura été mieux conduite.

Cette opération porte le nom de *madrure* ou de *madrage*.

Le savon est alors porté à une température variant entre 60 et 65° et coulé par un large canal en bois dans de grands bassins en maçonnerie de 70 à 80 centimètres de hauteur et d'une superficie de 150 à 200 mètres carrés, que l'on appelle *mises*. La masse se solidifie et peu après se fendille de toutes parts pour livrer passage à la lessive qu'elle contient en excès. Cette dernière, en raison de sa densité supérieure, gagne le fond ; la pâte de savon se resserre et, au bout de 8 à 10 jours, est apte à être divisée. Un ouvrier râcle alors les impuretés supérieures et plane la surface de la mise; puis, avec une règle et un compas, il trace des lignes transversales et longitudinales par lesquelles devront être opérées les sections. Toute la masse est découpée ensuite, suivant ces lignes, au moyen d'un long couteau à lame d'acier fondu, manœuvré à l'aide de chaînes par trois ouvriers. Les pains de savon ainsi obtenus sont divisés en barres de longueur uniforme au moyen d'un fil de fer nommé *tirette*, dont les deux bouts sont liés chacun à une poignée.

Dans l'usine de M. Charles Roux, une cuite de 14,000 kilogrammes produit à peu près 3,240 barres du poids moyen de 4 kilog. 425.

Une fois le *coupage* terminé, le savon est soumis à une

dernière opération qui est le *trempage*. Les barres sont placées dans des bassins rectangulaires et baignées pendant 20 jours dans une lessive de recuit de 20 à 22°, bien filtrée et contenant une forte proportion de sel marin. Cette opération pratiquée dans toutes les usines, a pour but de faire reprendre au savon son eau d'hydratation normale et de le raffermir considérablement.

Les pains de savon sont alors estampillés et placés sous des hangars où ils se sèchent extérieurement avant d'être emballés.

Le savon blanc se prépare sensiblement de la même manière que le savon marbré ; seulement on n'ajoute pas de couperose verte et de plus on *liquide* la pâte au moyen de lessives très faibles, de manière à ce que le savon d'alumine et de fer formé par les impuretés de la soude puisse se déposer avant que la coction soit opérée.

Depuis quelques années, les huiles d'olive de seconde qualité qui fournissaient de très beaux produits ne sont presque plus employées seules à cause de leur prix relativement élevé. Elles sont mélangées dans de fortes proportions à des huiles de sésame, d'arachide, d'œillette et à des suifs. Le rendement moyen est de 170 à 175 kilogrammes de savon pour 100 kil. d'huile. Lorsque l'huile d'arachide prédomine, on peut atteindre à 178 ou 180 kil.

La glycérine qui, dans ces opérations successives, est produite en grande quantité, n'est pas retirée industriellement. Nous allons voir que dans le second procédé qui va être décrit, cette glycérine est retirée soigneusement et constitue un des premiers bénéfices du fabricant.

DEUXIÈME PROCÉDÉ DE SAPONIFICATION

Saponification sous pression. — Récupération de la glycérine

Nous devons à l'obligeance de M. Lombard, ingénieur, d'avoir pu visiter la seule fabrique où ce procédé récent vient d'être mis en pratique. C'est dans l'usine de M. Th. Roux que les premiers essais ont été faits; la réussite a dépassé même les espérances. Des critiques nombreuses ont essayé de battre en brèche cette invention nouvelle; les chaudières devaient éclater, la pâte de savon serait dénaturée et rendue insoluble; tout enfin aboutirait à une fabrication mauvaise et de second ordre en employant même des produits de premier choix. Heureusement toutes ces accusations dénuées de fondement n'ont pu tenir devant les preuves matérielles: à l'heure qu'il est le procédé de M. Lombard tend à remplacer tous les autres. Fabrication très rapide, récupération de la glycérine, produit de qualité supérieure et sans odeur, économie manifeste de temps et de travail, voilà quelles sont les qualités principales de ce procédé.

L'appareil le plus important de l'usine est un autoclave en tôle de fer ayant la forme et les dimensions d'une chaudière ordinaire. A l'intérieur se trouve un serpentin dont les tubes longitudinaux sont appliqués contre les parois. Dans l'axe de l'autoclave, un arbre de couche en fer à palettes hélicoïdales, faisant 80 à 100 tours par minute, agite et mélange les matières en présence. Le générateur de vapeur est en communication avec l'autoclave de manière à ce que l'on puisse produire rapidement la pression nécessaire à la saponification. Au dessus de l'autoclave se trouve un grand

cylindre muni d'un agitateur intérieur à lames héliçoïdales, reposant sur une crapaudine et actionné par deux roues d'angle. Le cylindre est muni de deux robinets communiquant avec deux tubes dont l'inférieur sert à soutirer les lessives, tandis que l'autre a pour but l'écoulement de la pâte savonneuse.

Voilà toute l'installation qui est en somme fort simple et peut très facilement s'adapter aux anciennes fabriques.

On introduit dans l'autoclave 4500 kil. d'huile (huile de sésame et huile de grignons) avec une quantité égale de lessive marquant 21° B.; cette lessive contient juste la proportion d'alcali nécessaire pour faire un savon défini avec l'huile. On fait alors arriver la vapeur dans le serpentin et on met en marche l'agitateur de l'autoclave. Dès que la pression intérieure atteint une atmosphère, ce qui est indiqué par un manomètre, on fait communiquer le générateur de vapeur et l'autoclave ; la pression montant rapidement doit être maintenue à quatre atmosphères. Au bout de deux heures et demie la combinaison de l'huile avec la soude est terminée. On ouvre alors le robinet du tube abducteur par lequel, vu la différence de pression, passent dans le cylindre supérieur toutes les matières contenues dans l'autoclave. Dès que l'autoclave est vide, il est aussitôt rechargé. Pendant ce temps, la lessive douce s'est séparée dans le cylindre supérieur de la pâte savonneuse; cette lessive contenant beaucoup de glycérine est retirée et remplacée par une lessive d'eau salée très concentrée qui, mise en contact avec le produit par l'agitateur à rotation rapide, opère la séparation de tout le savon. On laisse reposer quelques instants, on fait écouler la lessive salée que l'on réserve pour deux opérations successives de manière à ce qu'elle soit suffisamment chargée de glycérine, et l'on conduit la pâte savonneuse dans une chaudière servant à la continuation de la préparation du savon

par l'ancienne méthode. On répète exactement ce que nous venons de dire pour la seconde partie des matières dont la saponification est, à ce moment-là, complète dans l'autoclave. Le savon fourni par ces deux opérations successives est réuni dans la chaudière et terminé selon la méthode habituelle.

D'un autre côté, les lessives douces qui ont servi à la saponification dans l'autoclave et qui, par suite, sont devenues faibles, sont titrées par un essai alcalimétrique et replacées dans ce même autoclave avec la quantité d'huile suffisante pour former du savon. Cent kilogrammes d'huiles exigent onze kilogrammes de soude. Ici donc pas de soude perdue.

Ces lessives complètement privées d'alcali sont réunies aux lessives salées qui ont servi à trois opérations de relargage, et qui contiennent une certaine proportion de glycérine, et évaporées simultanément dans un appareil *Chenailler*. Cet appareil se compose d'un arbre de couche tournant rapidement et portant sur son axe huit ou dix disques renflés vers le centre, dans l'intérieur desquels passe un courant de vapeur d'eau surchauffée. Il ne plonge que d'un tiers dans les liquides : son action est très rapide, car, en un jour, il peut évaporer 4,500 litres de liquide. Les lessives glycérineuses sont concentrées jusqu'à 35 ou 36° B. Les matières étrangères se déposent ainsi que le sel marin qui est, par cela même, régénéré et peut servir à d'autres opérations. Cette glycérine, produite par des huiles de premier choix et par de la soude Solvay (procédé à l'ammoniaque) qui ne contient pas de sulfures, sera obtenue chimiquement pure par une seule distillation dans le vide.

D'après ce qui vient d'être dit, on voit qu'une cuite de savon marbré peut être faite facilement en deux jours. En effet, la saponification opérée dans l'autoclave étant pour ainsi dire achevée, deux ou trois services au plus suffiront

pour terminer complètement le savon. Dans l'ancienne méthode, une cuite de savon demande cinq ou six jours et huit ou dix services.

M. Vincent, ingénieur, a calculé les avantages et les bénéfices que donne ce procédé. En prenant pour base l'emploi annuel moyen d'un million de kilogrammes d'huile à saponifier, le bénéfice sur la glycérine seule serait de 34,429 fr.

Le carbonate de soude à l'ammoniaque est aussi d'une supériorité incontestable sur la soude ordinaire. Il est beaucoup plus pur, ne renferme pas de sulfures et n'exige pas un travail de manipulations comparable à celui de la soude anciennement employée. La dépense de soude brute nécessaire à la saponification de 100 kilogrammes d'huile, est évaluée à 70 fr. 25, à cause des frais de pesage, de portefaix, de caustication, de main-d'œuvre des barquieux, d'enlèvement des terres et de pertes diverses : avec la soude Solvay, le prix est réduit à 37 fr. 18. Une économie sérieuse est aussi réalisée avec le sel marin qui était autrefois rejeté et perdu.

Le procédé de M. Lombard va être appliqué incessamment dans toutes les fabriques les plus importantes.

Le grand pas que vient de faire la savonnerie marseillaise dans la voie du progrès, est dû autant à la valeur scientifique de l'ingénieur qu'au concours sympathique et intelligent que lui a prêté M. Théophile Roux.

ANALYSE ET FALSIFICATIONS DU SAVON.

L'analyse des savons a pour objet de constater leur pureté ou de déceler leurs falsifications.

Dans l'essai d'un savon, on a à considérer : 1° la teneur en eau; 2° la proportion des acides gras par rapport à celle de l'alcali; 3° la quantité et la nature de l'alcali total; 4° l'alcali libre; 5° les substances étrangères organiques ou inorganiques ajoutées avec intention.

1° *Dosage de l'eau.*

Il existe plusieurs procédés de dosage, mais le meilleur et le plus employé est celui qu'ont donné MM. Dalican et Jean.

Il faut avoir soin de prendre un échantillon moyen exact. On pèse ensuite 2 grammes de savon coupé en tranches minces que l'on introduit dans une capsule tarée ; on ajoute suffisamment d'alcool pour tout dissoudre à chaud, et l'on additionne cette solution d'une quantité pesée de sable fin calciné, capable d'absorber tout le liquide. On opère la dessiccation dans une étuve chauffée à 110°, jusqu'à ce que deux pesées successives ne donnent plus de différence. En déduisant la tare, c'est-à-dire le poids de la capsule et du sable ajouté, du poids total, on obtient facilement la quantité d'eau que contenait le savon.

Les savons blancs peuvent contenir jusqu'à 50 % d'eau, tandis que les savons marbrés n'en renferment jamais plus de 32 à 34 %.

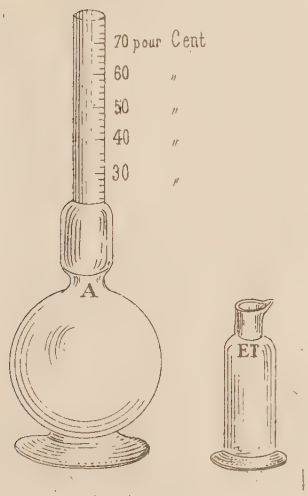
2° *Détermination de la proportion des acides gras par rapport à celle de l'alcali.*

Le dosage par l'acide sulfurique s'exécute souvent dans les laboratoires de l'industrie ; mais les négociants adoptent

maintenant un appareil très ingénieux dû à M. Guitton de Giraudy et qui donne par simple lecture la quantité d'acides gras contenus dans un savon. Nous décrirons les deux procédés.

1° *Par l'acide sulfurique.* — On introduit 25 gr. de savon (échantillon moyen) divisé en morceaux et 25 gr. de cire blanche très pure et très sèche dans une capsule de porcelaine; on ajoute à peu près 350 gr. d'acide sulfurique étendu de 12 fois son volume d'eau et on chauffe jusqu'à ce que les corps gras flottent à la surface sous forme d'un liquide clair. Après refroidissement, la masse forme un gâteau solide que l'on peut enlever facilement de la capsule. On le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum (absence d'acide sulfurique) et on le dessèche sous une cloche à acide sulfurique. En déduisant du poids total le poids de la cire ajoutée, on obtient la quantité d'acides gras contenus dans 25 gr. de savon.

2° *Saponimètre Guitton.* — 1° Peser 50 gr. de savon préalablement réduit en copeaux très fins et les introduire dans l'appareil.



2° Ajouter 100^{cc} environ d'eau, puis peu à peu 50^{cc} d'acide sulfurique en agitant après chaque addition: l'élévation de température produite par le mélange de l'acide et de l'eau facilite la décomposition du savon. On continue à agiter jusqu'à ce que les acides gras soient bien rassemblés à la surface du liquide.

3° Ajouter une dose d'essence de térébenthine mesurée jusqu'au col de la burette ET. Agiter très légèrement et sans secousses. L'essence dissout les acides gras.

4° Ajouter de l'eau jusqu'à ce que le niveau du trait A soit atteint par l'eau acidulée. L'essence de térébenthine surnage le liquide contenu dans la boule inférieure.

Le degré auquel s'arrête le niveau supérieur dans le tube gradué indique, par la simple lecture, la teneur du savon en acides gras.

Avoir soin de laisser refroidir les liquides, avant de lire le degré, la graduation de l'appareil étant calculée pour la température de + 15° C.

3° *Quantité et nature de l'alcali total.*

On pèse 3 gr. 1 de savon et on les calcine doucement et par fractions dans la moufle d'un fourneau à coupelle. La matière organique étant détruite, on reprend par l'eau et on dose l'alcali par la liqueur normale d'acide sulfurique. Chaque centimètre cube de la liqueur normale représente 1 p. 100 d'alcali.

Pour reconnaître la nature de l'alcali, on se sert de la flamme, du pyro-antimoniate de potasse ou du bichlorure de platine.

4° *Alcali libre.*

Pour déceler la présence d'un alcali libre dans un savon, on se sert du protochlorure de mercure qui, étant réduit, noircit par la moindre trace.

On dose l'alcali libre en dissolvant dans l'eau distillée une quantité pesée de savon. On ajoute ensuite du sel marin solide jusqu'à ce que le savon coagulé se soit séparé complètement. L'alcali non combiné reste dans la solution. On con-

tinue l'addition du sel marin jusqu'à refus de dissolution. On verse alors la solution de sel dans un verre; d'autre part, on lave le savon avec de l'eau distillée et on réunit les eaux de lavage à la solution primitive. On s'assure au moyen du papier rouge de tournesol de la présence de l'alcali et on dose par le procédé alcalimétrique.

5° *Matières étrangères.*

On rencontre souvent des savons de graisse ou d'huile qui sont additionnés d'une forte proportion de résine. Beaucoup de procédés ont été donnés pour déceler cette fraude, mais, d'après l'aveu même de nombreux chimistes, aucun n'est satisfaisant. M. Gottlieb traite une solution bouillante de savon par du sulfate de magnésie. Il se forme un savon de magnésie insoluble et un composé soluble de résine et de magnésie. La résine est séparée du composé soluble par l'acide chlorhydrique et dissoute dans l'éther. Par évaporation, on en obtient le poids.

M. Sutherland, puis M. Stœkhart, ont basé leur procédé de recherche sur la transformation opérée par l'acide nitrique bouillant de la résine insoluble en une matière soluble, *acide térébique*, qu'on enlève ensuite par des lavages à l'eau distillée bouillante. Voici la manière d'opérer: on décompose une certaine quantité de savon par un acide et on recueille les acides gras qu'on lave et qu'on sèche. On pèse exactement une quantité voulue du gâteau obtenu et on le traite par l'acide nitrique bouillant. La résine se change en acide térébique soluble, tandis que les acides gras restent insolubles: on lave soigneusement la matière grasse, on la sèche dans du papier buvard, et la différence de poids avant et après le traitement par l'acide nitrique donne la proportion de résine contenue dans le savon.

Ce dernier procédé nous semble dénué de raison : n'est-il pas à craindre, en effet, que l'action de l'acide nitrique bouillant sur les acides gras ne les oxyde violemment et ne change leur poids et leur propriété d'être insolubles dans l'eau ? Tout au plus peut-il être employé comme essai qualitatif.

Le meilleur procédé est, sans contredit, le suivant, dit procédé à l'éther. On pèse 20 gr. de savon préalablement divisé, auquel on ajoute 80 gr. de verre pulvérisé ; on dessèche ensuite à l'étuve à 100° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence entre deux pesées. On introduit alors le mélange dans le digesteur d'un petit appareil à déplacement continu et on procède à la lixiviation. L'épuisement est complet lorsque le liquide passe incolore du digesteur dans le collecteur. On vaporise alors l'éther, et le résidu pâteux qui reste donne avec une précision satisfaisante le poids de la résine contenue dans le savon.

On mélange quelquefois aux savons des substances réduites en poudre, telles que l'acide silicique, la craie, l'argile, le sulfate de baryte, le talc, le phosphate de chaux, etc. Pour reconnaître ces falsifications, on traite le savon à essayer par l'alcool bouillant ; toutes ces matières étrangères forment un résidu insoluble que l'on analyse par les procédés ordinaires.

L'amidon sera reconnu dans le résidu insoluble dont on fera bouillir une partie dans l'eau. L'amidon se transforme en empois auquel on appliquera son réactif qui est l'iode.

Le verre soluble est mélangé quelquefois aux savons. Pour découvrir cette fraude, on dissout le savon dans l'eau et on décompose cette solution par un acide énergique. La silice se sépare et tombe au fond du liquide sous forme de gelée, tandis que les acides gras flottent à la surface. Cette gelée

est recueillie sur un filtre, séchée et pesée. Il est facile de conclure de son poids celui du silicate alcalin.

Emplois pharmaceutiques du savon de Marseille.

Emplâtre de savon.

Emplâtre de savon camphré.

Savon arsenical.

Teinture de savon.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 23 février 1886.
Le Recteur de l'Académie.
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

PRÉPARATIONS

Emplâtre simple.

Emplâtre de savon.

Teinture de savon.

Pilules de savon et d'aloès.

Pommade citrine.

Pommade de Gondret.

Azotate mercureux.

Sous-acétate de plomb liquide.

Acétate d'ammoniaque liquide.